MULTI-LAYERED ANTIREFLECTION FILM

Patent number:

JP63131101

Publication date:

1988-06-03

Inventor:

MATSUNO YOSHIHIRO; KUSANO EIJI; ENJOJI

KATSUHISA

Applicant:

NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- international:

G02B1/10; G02B1/11; G02B1/10; (IPC1-7): G02B1/10

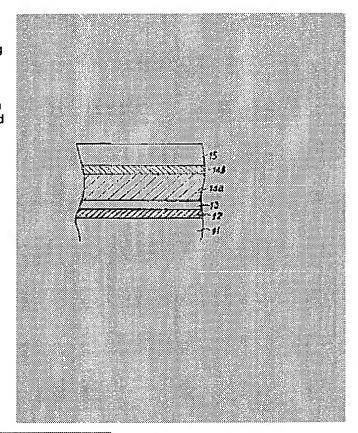
- european:

Application number: JP19860278179 19861121 Priority number(s): JP19860278179 19861121

Report a data error here

Abstract of JP63131101

PURPOSE:To increase the speed of film formation by forming at least either of high refractive index film layers of two layers having different refractive indices by reactive sputtering. CONSTITUTION: The 1st high refractive index film 12, the 1st low refractive index film 13, the 2nd high refractive index film consisting of the 1st film-like body 14a and 2nd film-like 14b and the 2nd low refractive index film 15 are successively formed on a transparent substrate 11 consisting of glass, etc., and having a large area. The film 14a is formed by using the reactive sputtering to 1.9-2.2 refractive index and the film 14b is formed by the same method to 2.2-2.5 refractive index. The use of Ta2O5, ZrO2 and In2O3 for the film 14a and the use of TiO2 for the film 14b are preferable. The forming speed of the films is increased by forming the film 14a consisting of the material having the higher sputtering rate to the larger thickness and the film 14b consisting of the material having the lower sputtering rate to the smaller thickness in the above-mentioned manner. In addition, the films having the larger area are formed uniformly at the lower cost.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

卵 日 本 国 特 許 庁(JP)

①特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-131101

@Int Cl.4

砂出

願 人

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)6月3日

G 02 B 1/10

A-8106-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

の発明の名称 多層反射防止膜

②特 願 昭61-278179

20出 頭 昭61(1986)11月21日

砂発明. 者 松野

好 洋

茨城県筑波郡谷田部町春日3-3-6 筑波寮

砂発 明 者 草 野

英 二

日本板硝子株式会社

茨城県新治郡桜村梅園2-2-32 茨城県新治郡桜村梅園2-14-1

@発明者 円城寺 勝久

大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

砂代 理 人 弁理士 土 屋 勝

明 納 書

発明の名称 多層反射防止膜

2. 特許請求の範囲

1、透明基板の表面での光の反射を減少させる ためにこの透明基板上に形成される反射防止膜で あって、第1の高屈折率膜、第1の低屈折率膜、 第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜から多層 に構成され、これらの膜が透明基板上にこの透明 基板から遠ざかる方向に向って上記記載の順序で 順次積層された多層反射防止膜において、

上記第1及び第2の高屈折率膜のうちの少くとも一方が、反応性スパッタリングを用いて形成された高屈折率の第1の膜状体と、この第1の膜状体よりも更に屈折率の高い第2の膜状体とを積層することにより構成されていることを特徴とする多層反射防止膜。

2、上記第1の膜状体の屈折率が1.9 ~2.2 で

あり、上記第2の膜状体の屈折率が2.2 ~2.5 で ある特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

3、上記第1及び第2の低屈折率膜の屈折率がいずれも1.44~1.50である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

4、上記第1の低屈折率膜の屈折率が1.50~1.65 であり、上記第2の低屈折率膜の屈折率が1.44~ 1.50である特許請求の範囲第1項記載の多層反射 助止障。

5、上記第2の高風折率膜のみが上記第1の膜 状体及び第2の膜状体を積層することにより構成 されている特許請求の範囲第1項記載の多層反射 防止膜。

6、上記第1の高屈折率膜の屈折率が1.9 ~2.2 である特許錦求の範囲第5項記載の多層反射防止 腹。

7、上記第1の高屈折率膜の屈折率か2.2~2.5 である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止 188

8、上記第1の膜状体として、TagOs、ZrOg、

Inz0z、 Sn0z、PreOii、SbzOa、 NdzOaの単体のいずれか、またはこれらの混合物を用いると共に、上記第2の膜状体として、TiOzを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

9、上記第1の低屈折率膜として、SiOz、 A&zO; の単体のいずれか、またはこれらの混合物、若しくはこれらの一方又は両方を主成分とする物質を用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項記載の多層反射防止膜。

10、上記第2の低屈折率膜として、SiO₂、またはSiO₂と A 2₂O₃ との混合物、若しくはSiO₂を主成分とする物質を用いることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の多層反射防止膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透明基板の表面での光の反射を減少 させるためにこの透明基板上に形成される多層構 造の反射防止膜に関するものであって、テレビ受

は、フレヤーやゴーストといった現象を無くし、 像のコントラストを向上させて鮮鋭度を増すため に、レンズ等のガラス基板の表面にコーティング 材と称する透明材料から成る反射防止膜が被着形 成されている。なお上記反射防止膜は、周知のよ うに、ガラス基板などの透明基板の表面での光の 反射を減少させて、透過率を増加させるものである。

このような反射防止膜は、上述の如きレンズ等の小面積のもののみならず、大面積のものにも形成されており、例えば、テレビ受像機などに用いられるブラウン管のフェース面や、このフェース面の前方に配置される防爆ガラス板の表面にも、上記反射防止膜が形成されている。

従来より一般に用いられている反射防止膜としては、単層、2層及び3層構造のものがある。このうち構造が最も簡単な単層反射防止膜は、単一波長に対してのみ反射防止効果がある。しかし、通常用いられるガラス基板は屈折率ng □ 1.52程度ということから、反射率を零にする透明材料、

像機などに用いられるブラウン管のフェース面や、 このフェース面の前方に配置される反射防止板に 適用するのに最適なものである。

(発明の概要)

本発明は、透明基板上にこの透明基板から遠ざ かる方向に向って第1の高屈折率膜、第1の低屈 折率膜、第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜 が順次積層された多層反射防止膜において、

上記第1及び第2の高屈折率膜のうちの少くとも一方を、反応性スパックリングを用いて形成された高屈折率の第1の膜状体と、この第1の膜状体とを積度することにより構成することによって、高スループット及び高均一性、更に低コストで以って分光反射率特性に優れた大面積の多層反射防止膜を提供することができるようにしたものである。

(従来の技術)

一般に、カメラや双眼鏡等の光学機器において

即ち反射光の振幅条件である屈折率 n₁= √nε= 1.23 を満たす低屈折率膜が無い為、残留反射が 生ずる。

2 層反射防止膜は、ガラス基板と低屈折率膜との間に高屈折率膜を介在させた構造のものである。この 2 層反射防止膜によれば、高屈折率膜の介在によりガラス基板の見かけ上の屈折率を大きくとれるので、低屈折率膜の材料の選択範囲が拡がって上記残留反射が解消される。しかし、この 2 層反射防止膜の場合、反射防止の効果は単一波長及びその近傍の狭い波長領域に限定される。

3層反射防止膜は、反射防止の波長領域を拡げる上で有効である。即ち、 2層構造の場合のの海 折率膜とガラス基板との間に中間の屈折率を存する 高膜を介在させた構造とすることにより、 2 波長 及びその中間波長領域において反射率を零かまた は極めて小さくすることができる。また、この様 な 3 層構造とする場合、所望する反射防止効果を な 3 層構造とする程度拡い範囲でとれる為、 屈折率及び膜厚をある程度拡い範囲でとれる為、 設計上の自由度を向上させることができる。

ここで、2 層若しくはそれ以上の多層構造とする場合、各透明材料の原折率及び膜厚の設定は、 系統立てられた手法が確立されていないので、一般的には反射光をベクトル的に取り扱うベクトル 法、あるいは複雑なマトリクス法等に基づき反射 光の位相条件及び振幅条件を所望の如く満たすよ う試行錯誤的に行われている。

ところで、可視光の波長領域(接:400~ 700μm)に対する反射防止効果は3層構を がでは十分得ることができない。この要屈が たす為に、3層構造の中屈折率膜を更延順番ででは、3層構造の中屈折率膜を を受した4層構造のものが開発されての 場合も、各透明材料の配析率及び膜での設計の 場合も、各透明材料の原析率及び膜での がに行われるが、所望するに基づきを を低低がある。こは がに行われるが、所望するとの に、一般にはガラス基板側の高屈折率膜と低屈折 率膜は厚目に 構成される。

膜厚1320人の2r0zから成る第2の高屈折率膜、また15は膜厚940人のMgFzから成る第2の低屈折率膜である。

第5図のaは、上記の如く構成された第3図に示す従来例の分光反射率特性を示したものである。同図より明らかな様に、この従来例の場合、斜線領域で示されるMIL規格を十分満たし、また可視光のほぼ全波長領域に渡って優れた特徴を有している。

ここにおいて、第1及び第2の高屈折率膜12、 14の材料としては、上記2r02の他、ra20s(酸 化タンタル;n=2.15)、Pr401(酸化プラセ オジム;n=2.20)、ri04(酸化チタン;rin=2.35)等の真空落着または反応性直流スパッタ リングに好適な透明材料を用いることができる。

次に、第4図は本発明の参考例における4層反射防止膜を示すものであって、この場合、ガラス基板として大面積の基板を用い、高屈折率膜及び低屈折率膜をそれぞれ反応性直流スパッタリングを用いて形成している。

このような 4 層構造とすることにより膜の境界 面が多くなって光の干渉が強まる為、可視光全域 に渡ってほぼ良好な反射防止効果を得ることがで きる。またこの 4 層反射防止膜によれば、設計の 自由度を更に大きくとることができる。

次に、第3図〜第5図により、従来の4層反射 防止膜及び本発明の参考例における4層反射防止 膜の構成及び分光反射率特性について説明する。

まず第3図は、従来の4層反射防止膜を示すものであって、この場合、代表的な低屈折率膜材料であるMgFz(ファ化マグネシウム;n=1.38)が用いられている。なおMgFzは、その特性上、その形成方法が一般的に真空蒸着法に限定されるから、実用上の観点から、反射防止膜が形成されるガラス基板も小面積のものに限定されるという問題点がある。

図中、 1 1 はガラス基板 (n = 1.52)、 1 2 は膜厚 1 4 0 A の2r0z(酸化ジルコニウム; n = 2.13) から成る第 1 の高屈折率膜、 1 3 は膜厚 3 1 0 A のMgFzから成る第 1 の低屈折率膜、 1 4 は

なお、反応性直流スパッタリングに好適な低屈 折率膜の材料の代表的なものとしては、SiO₁(酸 化シリコン; n = 1.455) が挙げられるが、こ のSiO₂の屈折率は n = 1.455で低屈折率膜とし ては比較的大きい為、高屈折率膜の材料としては 組み合せの都合上、n = 2.3~2.5のものを用い る必要がある。この為、この参考例では、上記範 囲の屈折率を有し且つ反応性直流スパッタリング に好適な透明材料であるTiO₂(酸化チタン: n = 2.35) を用いて4層反射防止膜を形成している。

第4図において、11はガラス基板、12、13は膜厚110人のTiO₂から成る第1の高屈折率膜及び膜厚360人のSiO₂から成る第1の低屈折率膜であり、また14、15は膜厚1120人のTiO₂から成る第2の高屈折率膜及び膜厚900人のSiO₂から成る第2の低屈折率膜である。

この大面積化された第4図に示す参考例の場合、 分光反射率特性は第5図のbで示す如く、第3図 に示す上述の従来例に匹敵する優れたものであっ て、この場合にもMIし規格を十分満たしている。 ここで、第1及び第2の低屈折率膜13、15 としては、上記SiOェ単体の他、反応性直流スパックリングに好適なSiOェを主成分とする透明材料を 用いることができ、また第1及び第2の高屈折率 膜12、14としては、上記TiOェ単体の他、同様 のスパックリングに適したTiOェを主成分と透明材料を 適宜用いることができる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、第3図に示す上述の従来例では、 低屈折率膜にMaFiを用いているので、この低屈折 率膜を形成するのに一般的に真空蒸着法に依存せ ざるを得ず、この為反射防止膜の大面積化が図れ なくて、その適用範囲がレンズ等の小面積のもの に制限されるという問題があった。

また、第4図に示す上述の参考例の場合は、反応性直流スパッタリング法を用いている為に大面積化が図れて、寸法の大きいガラス基板(例えば、ブラウン管の前方に配置する反射防止板)への適用ができるものの、製作時の技術的な制約からMgF:

なお、第6回にその分光反射率特性を示す上述の別の参考例の場合には、第1及び第2の高屈折率膜12、14として用いるTazOaの膜厚を各々140人、及び1130人とすると共に、第1及び第2の低屈折率膜13、15として用いるSIOzの膜厚を各々270人、及び850人として構成している。

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたもので、実用上の観点からも大面積の透明基板に適用できると共に、均一に且つ効率良く高屈折率膜及び低屈折率膜を形成し得る多層反射防止膜を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

本発明は、ガラス基板、合成樹脂基板などの透明基板の表面での光の反射を減少させるためにこの透明基板上に形成される反射防止膜であって、第1の高屈折率膜、第1の低屈折率膜、第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜から多層に構成され、これらの膜が透明基板上にこの透明基板から

を使用していないので、これに起因した問題が生 ずる。

即ち、SiO2の屈折率は n = 1.455 で低屈折率膜としては比較的大きい為、高屈折率膜の材料として比較的屈折率の高いTiO2を用いる必要があるが、TiO2は反応性直流スパッタリングレートが小さいので、第2の高屈折率膜14を特に厚く形成する必要があることもあって生産性が極めて低くなり、この為にコスト高になるという問題があった。

なお高屈折率膜の材料としてTiO2以外に2rO2、Ta2Os、ProO11等を用いることも考えられるが、これら2rO2、Ta2Os、ProO11は屈折率が2.2以下であるから、第4図に示す4層反射防止膜において、高屈折率膜12、14として例えばTa2Osを用いた本発明の別の参考例の場合には、その分光反射率特性は第6図の様になる。そしてこの場合、同図より明らかなように、MIL規格に対し殆んど余裕がないかまたはこれを満たし得ない波長領域(図示のC)が生じて、その分光反射率特性が悪くなる。

遠ざかる方向に向って上記記載の順序で順次形成された多層反射防止膜において、上記第 L 及び第 2 の高屈折率膜のうちの少くとも一方が、反応性スパッタリングを用いて形成された高屈折率の第 1 の膜状体と、この第 1 の膜状体よりも更に屈折率の高い第 2 の膜状体とを積層することにより構成されていることを特徴とする多層反射防止膜に係るものである。

以上のように構成された本発明によれば、少2 も1つの高屈折率膜を構成する第1及び第1のの高屈折率膜を構成する第1及び第1のの第1のの形成の第1のの第1のの形成であり、かったのでであり、この表に見にしたができる。また上記反応によれよるとができる。をはない。というででであり、ではないではない。というでででであり、それたの他によれより、では、ないのでは、後れたのでは、ほの高屈折率膜に具備させたので、優れた分光反射率特性を得ることができる。

なお本発明においては、第1及び第2の高屈折

事限のうちの一方が他方に較べて充分厚く構成され、また上記一方の高屈折率膜のみが第1及が第2の膜状体から成り、またこの第1の膜状体が設定の膜状体に較べて充分厚く構成され、かも第1及び第2の低屈折率膜のうちの上記一かの高屈折率膜のすぐ外側に存在する低屈折率膜の財法といい。そしてこの様に構成することがのが好まとい。そしてこの様に構成することができ、より一層スループットを向上させるでき、またより一層優れた分光反射率特性を得ることができる。

また上記第1の膜状体を形成するための反応性 スパッタリングとしては、特に上記第1の膜状体 をTa z O * の単体又はこれを主成分とする物質を用 いる場合には、スパッタリングレートを高くし得 る反応性直流スパッタリングを用いるのが好まし い。

(実施例)

以下、第1図及び第2図により、本発明の一実

また上記 5 層反射防止膜の製造に際しては、反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて、 8 5 % Ar - 1 5 %0 $_{2}$ の混合かスを雰囲気がスとして圧力 5 \times 1 0 $^{-1}$ Torrの条件下で反応性直流スパッタリングを行うようにしている。

このSiOェーTiOェーTazOs系の5層膜中で膜厚が厚くて最もスパッタリング時間を要する第2の高屈折率膜中の第1の膜状体14aはTazOsから成っているが、このTazOsのスパッタリングレートが大きい為にTazOsのスパッタリングに要する時間は約5分程度で済む。一方、第2の高屈折率膜全体をTiOzで構成した場合(SiOzーTiOz系の構成となり、第4図に示す前述の参考例と同一となる)には、前述の如くTiOzのスパッタリングレートが低い為、本実施例と同一の製造条件により形成しても、第2の高屈折率限TiOzのスパッタリングに要する時間は約27分となる。

このように、本実施例によれば、スパッタリングレートの高いTa₂O₃から成る第1の膜状体14 a を厚目にすると共にスパッタリングレートの低 施例を詳細に説明する。

第1図において、11は大面積のガラス基板(n=1.52)から成る透明基板、12、13は膜厚75人のtio:(n=2.35)から成る第1の高屈折率膜及び膜厚395人のSio:(n=1.455)から成る第1の低屈折率膜であり、これらの膜12、13はガラス基板11の見かけの屈折率を変化させる働きをする。また、14aは膜厚1015人のTa:0:(n=2.15)から成る第1の膜状体、14bは膜厚180人のTio:から成る第2の膜状体であって、これら第1及び第2の膜状体14a、14bによって第2の高屈折率膜が構成されている。更に15は960人のSio:から成る第2の低屈折率膜である。

この5層反射防止膜において、上記膜12、13、14a、14b、15を構成する透明材料は、可視光の波長領域で反射率を努もしくは極めて小さくする為に、反射光の位相条件及び張幅条件を所望する如く満たすよう材料選択されると共に、膜厚が各々設定されている。

いTiO₂から成る第2の膜状体14bを薄目にして第2の高屈折率膜を構成しているので、それぞれの膜12、13、14a、14b、15を流れ作業で形成することができるインライン型スパッタリング装置でこの5層反射防止膜を製造する場合、これら5つの膜全体の形成スピードを、第4図に示すSiO₂-TiO₂系の4層反射防止膜の4つの膜12、13、14、15の全体の形成スピードに比べて、ほぼ5倍以上にすることができる。

第2図は、上述した本実施例のSIOz-TiOz-TazOs系の5層反射防止膜の分光反射率特性を示したものである。同図より明らかなように、本実施例における5層反射防止膜は斜線領域で示されるMIL規格を十分満たしており、また可視光のほぼ全波長領域に渡り優れた特性を有している。

なお、上記実施例において、MIL規格を満たす分光反射率特性を得るのに、TiOzから成る第1の高屈折率膜12が75±10人、SiOzから成る第1の低屈折率膜13が395±20人、TazOsから成る第2の高屈折率膜の第1の膜状体14a

特開昭63-131101 (8)

が1015±10A、TiO1から成る第2の高屈折 率膜の第2の膜状体14bが180±10A、更 に第2の低屈折率膜SiO115が960±20Aの 範囲となるように各膜厚を拡げることができるが、 本発明が上記範囲に必ずしも限定されるものでは ないことは云う迄もない。

また、TazOsから成る第2の高屈折率膜の第1の膜状体14aとTiOzから成る第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bとを上下逆にしてもほぼ同様の効果を得ることができたが、上述の実施例の場合のように、TiOzから成るより高屈折率の第2の膜状体14bが第2の低屈折率膜15側である方がより優れた分光反射率特性となることが判明した。

また膜 1 2、 1 3 の組と、膜 1 4 a、 1 4 b、 1 5 の組とを上下逆にしてもほぼ同様の効果を得ることができたが、上述の実施例の場合のように、膜 1 2、 1 3 の組がガラス基板 1 1 倒である方がより優れた分光反射率特性となることが判明した。更にまた、第 1 の高屈折率膜 1 2 として 110 2 を

第1の高屈折率膜12の場合と同様に、選択される材料により適宜設定することができる。

また更に、第1の低屈折率膜13としては、上記SiOzの他、A&zOz(酸化アルミニウム; n=1.64) の単体、またはこれらの混合物、若しくはこれらの一方又は両方を主成分とする透明材料でその屈折率が好ましくは1.44~1.65の範囲のものを用いることができる。また第2の低屈折率膜15としては、SiOzの単体の他、SiOzと A&zOz との混合物、あるいはSiOzを主成分とする透明材料でその屈折率が好ましくは1.44~1.50の範囲のものを適宜選択して用いることができる。

(発明の効果)

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、 分光反射率特性に優れた大面積の多層反射防止膜 を、高スループット及び高均一性、更に低コスト で以って提供でき、従って極めて実用的である。 用いたが、屈折率が $2.2 \sim 2.5$ の他の透明材料、あるいは fa_zO_s 、 $2rO_z$ 、 $[n_zO_s$ (酸化インジウム; n=2.00)、 snO_z (酸化スズ; n=2.00)、 Pr_aO_{11} 、 Sb_zO_z (酸化アンチモン; n=1.95)、 Nd_zO_z (酸化ネオジム; n=1.90)等の単体またはこれらの混合物で屈折率が好ましくは $1.9 \sim 2.2$ の範囲の透明材料を用いることができる。またその膜厚は選択される材料により適宜設定することができる。

また、第2の高屈折率膜の第1の膜状体14aとしては、上記TazOsの他、2rOz、InzOs、SnOz、PreOii、SbzOs、NdzOs等の単体またはこれらの混合物でその屈折率が好ましくは1.9~2.2の範囲にあり且つ第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bよりもスパッタリングレートの高い透明材料を用いることができる。更に、第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bとしては、上記TiOzの他、その屈折率が好ましくは2.2~2.5の他の透明材料を用いることができる。この場合、第1及び第2の膜状体14a、14bの何れの膜厚も、上記

第1図は本発明の一実施例における多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第2図は第1図に示す多層反射防止膜の分光反射率特性図、第3図は従来例の多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第4図は本発明の参考例における多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第5図は第3図に示す従来例及び第4図に示す参考例の分光反射率特性図、また第6図は本発明の別の参考例におけるSiOzーTazOs 系の多層反射防止限の分光反射率特性図である。

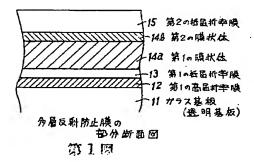
なお図面に用いた符号において、

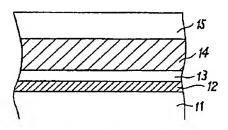
代理人 土屋 勝

4. 図面の簡単な説明

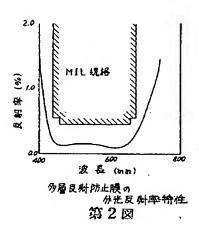
である。

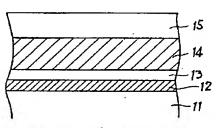
特開昭63-131101 (フ)





ヶ層反射防止膜の部分断面図 第3図





多層 反射 防止膜 の 部分断面図 第 4 図

